

#2

JCS03 U.S. PTO  
10/027327  
12/20/01

# 대한민국 특허청

## KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 79156 호  
Application Number

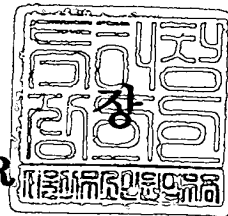
출원년월일 : 2000년 12월 20일  
Date of Application

출원인 : 제일모직주식회사  
Applicant(s)

2001      01      09  
년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.12.20
【발명의 명칭】	유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료
【발명의 영문명칭】	Glass Reinforced Styrenic Thermoplastic Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이시춘
【성명의 영문표기】	LEE, Shi Choon
【주민등록번호】	650306-1915430
【우편번호】	435-050
【주소】	경기도 군포시 금정동 871-11 다산아파트 322동 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병선
【성명의 영문표기】	KIM, Byung Sun
【주민등록번호】	630519-1933017
【우편번호】	427-050
【주소】	경기도 과천시 부림동 1 주공아파트 808-1008
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원

1020000079156

2001/1/1

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	6	항	301,000	원
【합계】	330,000		원	
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

**【요약서】****【요약】**

본 발명의 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료는 (A) (a<sub>1</sub>) 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50-95 중량부와 (a<sub>2</sub>) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C<sub>1-8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1-8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C<sub>1-4</sub> 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-50 중량부를 공중합하여 얻은 스티렌계 공중합체 또는 이들의 혼합물 50-95 중량부; (B) 유리 섬유 5-50 중량부; 및 (C) 아미노 실란계 커플링제 0.05-5 중량부로 이루어진다.

**【색인어】**

유리섬유 강화 스티렌계 복합재료, 커플링제, 유리섬유, SAN수지, 아미노 실란계 커플링제

**【명세서】****【발명의 명칭】**

유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료{Glass Reinforced Styrenic Thermoplastic Composition}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<1> 발명의 분야**

<2> 본 발명은 유리 섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료에 관한 것이다. 보다 구체적으로 스티렌-아크릴로 니트릴 공중합체 수지(이하 SAN)를 유리섬유로 강화시키고, 매트릭스인 수지와 유리섬유간 계면 접착력을 향상시키기 위해 커플링제를 도입하여 충격 강도를 더욱 향상시킨 스티렌계 열가소성 복합재료에 관한 것이다.

**<3> 발명의 배경**

<4> 일반적으로 열가소성 수지는 치수 안정성, 내크립성, 내열성 및 강성이 낮기 때문에 고강도 및 정밀성을 요구하는 부품의 소재로 사용하기에는 부적합한 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 유리섬유와 같은 무기 충전재를 보강재로 사용하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있다. 이러한 열가소성 복합재료를 제조하는 데에 있어서,

보강재와 수지간의 계면 결합력을 증가시키는 것이 매우 중요하다. 수지와 보강재간의 계면 결합력이 저하되면, 열가소성 복합재료에 가해지는 응력이 수지와 보강재간의 계면에 작용하여, 계면을 중심으로 파괴가 진행되므로, 목표로 하는 강성의 증가 효과를 얻을 수 없게된다.

- <5> 미국 특허 제3,671,378호를 비롯한 미국 특허 제4,405,727호등 기타 여러 문헌에서는 수지와 보강재간의 계면 접착력을 향상시키기 위해 수지와 반응이 가능한 반응성기를 포함하는 물질로 보강재의 표면을 코팅하는 방법을 개시하고 있다.
- <6> 국제공개 제86/05445호에서는 보강 유리 섬유를 매트릭스를 이루는 수지와 상용성을 갖고 보강 유리 섬유와 반응할 수 있는 반응기를 함유하는 고무질 중간층을 보강재에 코팅함으로써, 수지와 보강재간의 계면 결합력을 향상시킨 예를 개시하고 있다.
- <7> 그러나, 상기에 기술한 방법들은 매트릭스 수지가 반응성을 함유하는 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트 수지인 경우에 효과가 우수한 반면, 반응성이 없는 스티렌계 수지를 매트릭스로 사용한 경우에는 기계적 물성의 향상을 기대하기 어렵다.
- <8> 국제공개 제86/05445호에 개시된 방법은 유리 섬유를 별도의 공정을 거쳐 고무질 중합체로 코팅해야 하는 번거로움이 있다.
- <9> 유럽특허 제485793(92.05.20)호에서는 보강재의 표면을 별도의 공정을 거쳐 코팅하지 않고, 스티렌계 수지와 보강재간의 계면 접착력을 향상시키는 방법을 개

시하고 있다. 상기 제485793(92.05.20)호는 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체)계 수지를 매트릭스로 하는 복합재료에서 3차 알킬에스테르기를 포함하는 고무질 그라프트 공중합체를 첨가하여 수지와 유리섬유간의 계면 접착력을 향상시켜 충격강도를 향상시킨 것이다.

<10> 미국 특허 제5,304,591호에서는 SAN 공중합체에 스티렌-메틸 메타크릴레이트-무수 말레산 3중 공중합체 (styrene-methyl methacrylate-maleic anhydride terpolymer)를 함께 블렌드하여 매트릭스 수지와 유리 섬유간의 계면접착력을 향상시켜 내충격성과 기계적 물성을 향상시킨 기술을 개시하고 있다.

<11> 또한, 미국 특허 제5,426,149호에서는 SAN공중합체에 에폭시기를 도입하여 매트릭스 수지와 유리섬유 간의 계면접착력을 향상시키는 기술을 개시하고 있다.

<12> 미국 특허 제5,656,684호에서는 폴리카보네이트(Polycarbonate)의 유리섬유 보강수지에서 수지와 유리 섬유와의 계면 접착력 향상을 위하여 프탈이미드기를 가지는 실란 화합물을 사용하였다. 그밖에도 수지와 보강재간의 계면 접착력을 향상시켜 복합재료의 물성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.

<13> 이에 대하여, 본 발명자들은 스티렌계 공중합체와 표면에 커플링제 처리된 유리섬유간의 반응성이 낮아 복합재료의 물성이 저하되는 문제점을 극복하기 위하여, 아미노실란계 커플링제를 컴파운딩시 별도로 도입하여 매트릭스와 표면에 커플링제 처리된 유리섬유간의 계면 접착력을 더욱 향상시킴으로써 충격 강도를 비롯한 기계적 강도가 우수한 스티렌계 열가소성 복합재료를 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명의 목적은 유리섬유로 강화하여 충격강도가 향상된 스티렌계 열가소성 복합 재료를 제공하기 위한 것이다.

<15> 본 발명의 다른 목적은 충격강도 및 굴곡 탄성률이 동시에 우수한 스티렌계 열가소 성 복합재료를 제공하기 위한 것이다.

<16> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 본 발명의 스티렌계 열가소성 복합재료는 (A)스티렌계 공중합체 수지 50 내지 95 중량부 (B) 유리섬유 5 내지 50 중량부, 및 (C) 커플링제(Coupling agent) 0.01 내지 5 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<18> (A) 스티렌계 공중합체 수지

<19> 본 발명에 사용되는 스티렌계 공중합체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알 킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물(a<sub>1</sub>) 50-95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니 트릴, C<sub>1-8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1-8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C<sub>1-4</sub> 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물(a<sub>2</sub>) 5-50 중량부를 공중합하 여 얻은 스티렌계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물이다. 상기 (a<sub>2</sub>) 성분의 함량은 30-50 중량부를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 스티렌계 공중합체 수지는 50-95 중량



부의 범위로 사용된다.

<20> 상기 C<sub>1-8</sub> 메타크릴산 알킬에스테르류 또는 C<sub>1-8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1-8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있고, 이들 중, 메타크릴산 메틸 에스테르가 특히 바람직하다.

<21> 상기 스티렌계 공중합체(A)의 바람직한 구체예로서는 스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물 또는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 구성성분 (A)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 피상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 15,000-200,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<22> 다른 바람직한 스티렌계 공중합체 (A)는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속피상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하기로는 무수말레인산의 함량이 5-25 중량%인 것이 바람직하다. 스티렌/무수말레인산 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량 20,000-200,000 및 고유점도 0.3-0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<23> 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (A)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌과 같은

다른 치환된 스티렌계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

<24> 상기에서 설명한 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 스티렌계 공중합체 (A)는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.

<25> 본 발명에 비닐 공중합체 또는 변성 비닐 방향족 그래프트 공중합체를 사용할 수 있다. 변성 비닐 방향족 그래프트 공중합체는 1-80중량부의 고무질 중합체에 20-99중량부의 방향족 비닐계 단량체를 그래프트 중합시킨 공중합체 이다. 고무질 중합체로는 디엔계 고무, 에틸렌계 고무 및 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체의 3원 공중합체 고무가 있으며, 고무질 중합체의 고무 입자의 평균 입경은  $1.0\mu$  이하인 것이 사용될 수 있으며, 바람직하기로는  $0.05-0.5\mu$  인 것이 바람직하다.

<26> 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 알파-메틸스티렌, 베타-메틸 스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 클로로스티렌, 에틸스티렌, 비닐나프탈렌, 디비닐벤젠 등이 있으며, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌이 바람직하다.

<27> 상기의 그래프트 공중합체를 제조하는 방법은 본 발명 분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있고, 바람직한 제조방법으로는 고무질 중합체의 존재 하에 상기에서 설명한 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제로써 유화 중합 또는 괴상중합 하는 것이 바람직하다.

<28> 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체의 제조에 사용되는 유기 과산화물로는 디이소프로필벤젠하이드로퍼록사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, p-에탄하이드로퍼록사이드, t-

부틸큐밀퍼록사이드, 디큐밀퍼록사이드, 2,5-디메틸 2,5-디(t-부틸퍼록시)헥산, 디-t-부틸디퍼록시프탈레이트, 숙신산퍼록사이드, t-부틸디퍼록시벤조에이트, t-부틸퍼록시말레익에시드, t-부틸퍼록시이소프로필카르보네이트, 메틸에틸케톤퍼록사이드, 사이크로헥사논퍼록사이드 등이 사용될 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용될 수 있으며, 이 중 반응성 및 가공성을 고려하면 디큐밀퍼록사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

<29> (B) 유리 섬유

<30> 본 발명에서 사용되는 유리섬유(glass fiber)는 커플링제로 표면처리 된 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 유리 섬유는 E-glass이고 일반적으로 사용되는 유리섬유의 직경은 8-20  $\mu\text{m}$ 이며 3-6mm 정도의 길이를 가지는 찢(chopped) 유리섬유가 바람직하다. 그 사용량은 5-50 중량부로 사용된다.

<31> 유리 섬유 처리제 (sizing compositions)는 일반적으로 섬유 제조 시 또는 후 공정에서 처리하는 것이 일반적이다. 유리섬유 처리제로는 윤활제 (lubricant), 커플링제, 계면활성제 등이 사용된다.

<32> 활제는 유리 섬유 제조시 양호한 스트랜드를 형성하기 위해 적합한 첨가제를 사용한다. 커플링제는 유리 섬유와 수지와의 양호한 접착을 부여하는 역할을 한다. 다양한 유리섬유 처리체가 개발되어 사용하는 수지와 유리섬유와의 종류에 따라 적절하게 선정하여 사용되면 유리섬유 보강재료에 양호한 물성을 부여하게 된다.

<33> 일반적으로 유리섬유에 처리하는 커플링제는 실란계 커플링제로 YRSiX<sub>3</sub> 와 같은 구조식을 갖는다.

<34> 상기 Y는 매트릭스 수지와 반응할 수 있는 유기 관능기이다. 유기 관능기는 일반적으로 비닐기, 에폭시기, 머케탄기, 아민기 및 아크릴기등이다.

<35> 상기 X는 에폭시기 및 할로젠기 등으로 구성되는데 공기중 또는 무기재료중의 수분과 결합하여 가수분해 실란올을 형성한다. 이 실란올은 무기 충전제와 결합하게 된다. 그러므로 실란계 커플링제는 수지상과 무기충진제와 반응하여 결합할 수 있는 구조를 가진다.

<36> 유리섬유에 실란계 커플링제의 처리는 특별한 제한이 없이 일반적인 방법으로 제조된다.

<37> 본 실험에 사용 가능한 유리섬유는 아민계, 아크릴계, 에폭시계인  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane), N-(베타-아미노에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란 (N-( $\beta$ -amino ethyl)  $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -메타록시 프로필트리에톡시 실란 ( $\gamma$ -methacryloxy propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -메타록시 프로필트리메톡시 실란( $\gamma$ -methacryloxy propyltrimethoxy silane),  $\gamma$ -글리시독시 프로필트리메톡시 실란 ( $\gamma$ -glycidoxy propyltrimethoxy silane),  $\beta$  (3,4-에폭시에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리메톡시 실란 ( $\beta$  (3,4-epoxyethyl)  $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane)등의 커플링제로 처리 된 것이다. 이 중에서 아크릴계 커플링제인  $\gamma$ -메타록시 프로필트리에톡시 실란 커플링제로 처리된 유리섬유가 가장 양호하다.

<38> (C) 커플링제

<39> 본 발명에서는 유리섬유에 처리된 커플링제 외에 별도의 커플링제를 컴파운딩 단계에서 추가로 사용하는 것이 중요한 특징이다. 이와 같이 추가로 투입되는 커플링제로는 아미노 실란계 커플링제가 가장 바람직하다.

<40> 상기 커플링제의 구체적인 예로는  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane),  $\gamma$ -아미노프로필-트리스(2-메톡시-에톡시)실란( $\gamma$ -aminopropyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silane), N-(베타-아미노에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란 (N-( $\beta$ -amino ethyl)  $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane), N-(베타-아미노에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란 (N-( $\beta$ -amino ethyl)  $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\beta$  (3,4-에폭시에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리메톡시 실란 (  $\beta$  (3,4-epoxyethyl)  $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane) 등이 있다.

<41> 본 발명에서는 유리섬유의 절단을 줄이기 위해서 매트릭스 수지인 스티렌계 공중합체(A)와 커플링제(C)를 믹서로 혼합하고 압출기를 사용하여 용융시킨 상태에서 커플링제로 표면 처리된 유리섬유(B)를 압출기의 중간 부분에서 사이드 피딩(side-feeding)하여 제조한다. 본 발명의 커플링제는 0.01-5 중량부의 범위가 바람직하다.

<42> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

## &lt;43&gt; 실시예

<44> 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 스티렌계 공중합체 수지, (B) 유리섬유, (C) 커플링제의 사양은 다음과 같다.

## &lt;45&gt; (A) 스티렌계 공중합체 수지

<46> 아크릴로 니트릴의 함량이 28%, 중량 평균 분자량이 120,000인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(A<sub>1</sub>), 아크릴로니트릴의 함량은 35%이고, 중량 평균 분자량 140,000인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(A<sub>2</sub>)를 사용하였다.

## &lt;47&gt; (B) 유리섬유

<48> (B<sub>1</sub>) 유리섬유

<49> 유리섬유는 지름 13 micron, 촛(chop) 길이 3 mm이며, 커플링제로 메타록시 실란으로 표면 처리된 유리섬유(glass fiber)를 사용하였다.

<50> (B<sub>2</sub>) 유리섬유

<51> 유리섬유는 지름 13 micron, 촛(chop) 길이 3 mm이며, 커플링제로 에폭시 실란으로 표면 처리된 유리섬유(glass fiber)를 사용하였다.

## &lt;52&gt; (C) 커플링제

<53> 신에츠 실리콘사의 (Shinetsu Silicon Co.) 에폭시계인 KBM403( C<sub>1</sub>), 아미노 실란

계인 KBM603 ( $C_2$ ), 아크릴계인 KBM503 ( $C_3$ ) 을 사용하였다.

<54> 실시예 1-3

<55> 유리섬유의 절단을 줄이기 위해서 먼저 SAN 수지와 아미노 실란계 커플링제를 믹서로 혼합하고,  $L/D=34$ ,  $\phi=40\text{mm}$ 인 이축 압출기를 사용하여 압출온도  $220 - 280^\circ\text{C}$ , 스크류 회전수 200 rpm에서 용융시킨 상태에서 유리섬유( $B_1$ )를 압출기의 중간 부분에 투입하여 펠렛으로 제조하였다. 펠렛은  $80^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조후 10 Oz 사출기에서 성형온도  $220-280^\circ\text{C}$ , 금형온도  $40-80^\circ\text{C}$  조건으로 사출하여 물성시편을 제조하였다.

<56> 실시예1은 아크릴로 니트릴 함량 28%인 SAN수지( $A_1$ )만을 사용한 것이고, 실시예2는 아크릴로니트릴 함량 35%인 SAN수지( $A_2$ )를 사용한 것이며, 실시예3은  $A_1$ 과  $A_2$ 를 혼합하여 사용한 것이다. 유리섬유로는 실시예 1-3 모두 유리섬유( $B_1$ )을 사용하였다.

<57> 실시예 4-6

<58> 유리섬유로 유리섬유( $B_2$ )를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-3과 동일하게 시편을 제조하였다.

<59> 비교실시예 1-3

<60> 커플링제를 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1-3과 동일하게 시편을 제조하였다.

<61> 비교실시예 4-6

<62> 커플링제를 에폭시계를 사용한 것을 제외하고는 실시예1-3과 동일하게 시편을 제조하였다.

<63> 비교실시예 7-9

<64> 커플링제를 아크릴계로 사용한 것을 제외하고는 실시예1-3과 동일하게 시편을 제조하였다.

<65> 실시예1-6과 비교실시예1-9의 성분 및 조성을 표1에 나타내었다.

<66> 【표 1】

	실시예						비교실시예								
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SAN수지(A <sub>1</sub> )	80	-	40	80	-	40	80	-	40	80	-	40	80	-	40
SAN수지(A <sub>2</sub> )	-	80	40	-	80	40	-	80	40	-	80	40	-	80	40
유리섬유(B <sub>1</sub> )	20	20	20	-	-	-	20	20	20	20	20	20	20	20	20
유리섬유(B <sub>2</sub> )	-	-	-	20	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
에폭시계커플링제(C <sub>1</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-
아민계커플링제(C <sub>2</sub> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계커플링제(C <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2

<67> 상기 실시예 및 비교실시예에서 성형된 시편에 대하여 아이조드 노치 충격강도는 ASTM D256 규격에 따라 측정하였으며, 굴곡 탄성율은 ASTM D790에 따라 측정하였다. 충격강도는 아이조드 충격강도 뿐만이 아니 두폰 드롭 테스트(Dupont Drop test) 법으로



1kg의 추를 이용하여 20개의 시편을 테스트 하였을 때 50%가 파괴가 발생하는 높이를 측정하였다. 이에 대한 측정결과를 표 2에 나타내었다.

&lt;68&gt;

【표 2】

		충격강도 (1/8" , kg·cm/cm)	굴곡탄성률 (2.8mm/min, kg/cm <sup>2</sup> )	열변형온도 (1/4" , °C)	뉴톤 드롭테스트 (cm)
실시예	1	6.0	66,000	105	65
	2	6.2	69,000	106	67
	3	6.3	68,600	105	66
	4	5.8	66,200	105	61
	5	6.1	68,900	106	62
	6	5.9	69,000	105	62
비교 실시예	1	5.8	66,300	106	55
	2	5.1	68,000	106.5	55
	3	5.2	68,600	106.2	56
	4	5.7	66,000	105	57
	5	5.5	69,000	106	57
	6	5.7	68,600	105	58
	7	5.5	66,100	106	54
	8	5.2	69,000	106.5	57
	9	5.0	68,400	106.2	56

&lt;69&gt;

표 2의 결과에서 유리 섬유(B)에 아미노실란계 커플링제(C<sub>2</sub>)가 투입되면 충격강도가 크게 상승하며 뉴톤 드롭 테스트 결과 50% 파괴가 발생하는 높이도 크게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 굴곡 탄성율과 같은 기계적 강도가 저하되지 않는 것을 알 수 있다. 특히 SAN수지로 아크릴로니트릴기의 함량이 높은 (A<sub>2</sub>) 성분으로 첨가할 경우 물성이 더 높아지는 것으로 나타났다.

**【발명의 효과】**

<70> 본 발명은 매트릭스 수지인 스티렌계 공중합체와 보강재인 유리섬유에 아미노 실란계 커플링제를 컴파운딩 공정에서 추가로 도입하여 수지와 유리섬유간의 계면 접착력을 향상시킴으로써 충격 강도를 비롯한 기계적 강도가 향상된 스티렌계 열가소성 복합재료를 제공하는 효과를 갖는다.

<71> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

(A) ( $a_1$ ) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50-95 중량부와 ( $a_2$ ) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_{1-8}$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_{1-8}$  아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산,  $C_{1-4}$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-50 중량부를 공중합하여 얻은 스티렌계 공중합체 또는 이들의 혼합물 50-95 중량부;

(B) 유리 섬유 5-50 중량부; 및

(C) 아미노 실란계 커플링제 0.05-5 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 유리섬유(B)가 커플링제로 처리되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

## 【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 아미노 실란계 커플링제는  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -아미노 프로필트리메톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane),  $\gamma$ -아미노프로필-트리스(2-메톡시-에톡시)실란( $\gamma$ -aminopropyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silane), N-(베타-아미노 에틸) $\gamma$ -아미노 프로필

트리메톡시 실란 (N-( $\beta$ -amino ethyl)  $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane), N-(베타-아미노에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란 (N-( $\beta$ -aminoethyl)  $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane), 및  $\beta$ (3,4-에폭시에틸)  $\gamma$ -아미노프로필 트리티 메톡시 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

#### 【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 유리섬유(B)에 처리된 커플링제가 아크릴계 커플링제인 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

#### 【청구항 5】

상기 제1항 내지 제4항중 어느 한 항의 복합재료를 사용하여 제조된 성형품.

#### 【청구항 6】

매트릭스 수지인 스티렌계 공중합체(A)와 커플링제(C)를 믹서로 혼합하고 압출기를 사용하여 용융시킨 상태에서 유리섬유(B)를 압출기의 중간 부분에 사이드 피딩(side-feeding)하여 제조되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료의 제조방법.

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.12.28
【제출인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2000-0079156
【출원일자】	2000.12.20
【심사청구일자】	2000.12.20
【발명의 명칭】	유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-00-0273216-72
【접수일자】	2000.12.20
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원
【첨부서류】	1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정대상항목】 식별번호 17

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 스티렌계 열가소성 복합재료는 (A)스티렌계 공중합체 수지 50 내지 95 중량부 (B) 유리섬유 5 내지 50 중량부, 및 (C) 커플링제(Coupling agent) 0.05 내지 5 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

【보정대상항목】 식별번호 41

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명에서는 유리섬유의 절단을 줄이기 위해서 매트릭스 수지인 스티렌계 공중합체(A)와 커플링제(C)를 믹서로 혼합하고 압출기를 사용하여 용융시킨 상태에서 커플링제로 표면 처리된 유리섬유(B)를 압출기의 중간 부분에서 사이드 피딩(side-feeding)하여 제조한다. 본 발명의 커플링제는 0.05-5 중량부의 범위가 바람직하다.

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

제1항에 있어서, 상기 유리섬유(B)가 커플링제로 표면 처리된 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

【보정대상항목】 청구항 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

제1항에 있어서, 상기 아미노 실란계 커플링제(C)는  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane),  $\gamma$ -아미노 프로필트리메톡시 실란( $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane),  $\gamma$ -아미노프로필-트리스(2-메톡시-에톡시)실란( $\gamma$ -aminopropyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silane), N-(베타-아미노 에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필 트리메톡시 실란 (N-( $\beta$ -amino ethyl)  $\gamma$ -amino propyltrimethoxy silane), N-(베타-아미노에틸)  $\gamma$ -아미노 프로필트리에톡시 실란 (N-( $\beta$ -aminoethyl)  $\gamma$ -amino propyltriethoxy silane), 및  $\beta$  (3,4-에폭시에틸)  $\gamma$ -아미노프로필 트리 메톡시 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

제2항에 있어서, 상기 유리섬유(B)에 표면 처리된 커플링제가 아크릴계 커플링제인 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 스티렌계 열가소성 복합재료.